

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. August 2004 (05.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/065371 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 251/60

(74) Anwalt: HUHNS, Michael; Isenbruck Bösl Hörschler
Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165
Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/000327

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Januar 2004 (16.01.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 01 703.8 17. Januar 2003 (17.01.2003) DE
103 37 501.5 14. August 2003 (14.08.2003) DE

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KUHS, Christian
[DE/DE]; Alte Eppelheimer Str. 16, 69115 Heidelberg
(DE). DANZ, Eckehard [DE/DE]; Hermann-Hesse-Str.
42, 67071 Ludwigshafen (DE). STEINER, Wolfgang
[DE/DE]; Hauptstr. 38, 67159 Friedelsheim (DE). RAHN,
Ralf-Thomas [DE/DE]; Cannabichstrasse 8, 68167
Mannheim (DE). GRASSLER, Thomas [DE/DE]; Lan-
dauer Str. 8, 67117 Limburgerhof (DE). GEIER, Reiner
[DE/DE]; Schulstr. 45, 68199 Mannheim (DE). HARTH,
Klaus [DE/DE]; Starenweg 6, 67317 Altleiningen (DE).
HÖLZLE, Markus [DE/DE]; Weinstrasse Süd 6h, 67281
Kirchheim (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TWO-STAGE REACTOR FOR THE PRODUCTION OF MELAMINE

(54) Bezeichnung: ZWEISTUFIGER REAKTOR FÜR DIE MELAMINSYNTHESE

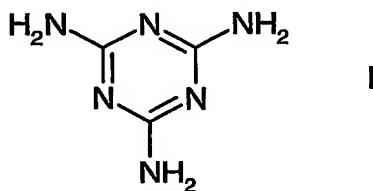
(57) Abstract: The invention relates to a method for the catalytic production of melamine by the decomposition of urea in particular on solid catalysts using a main and post reactor. A catalyst of low Lewis acidity is employed in the main reactor and in the post reactor a catalyst is employed with the same or preferably a greater Lewis acidity.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung hat zum Gegenstand ein Verfahren zur katalytischen Herstellung von Melamin durch Zersetzung von Harnstoff an bestimmten Feststoff-Katalysatoren unter Verwendung eines Haupt- und Nachreaktors. Dabei wird im Hauptreaktor ein Katalysator geringer Lewis-Acidität und im Nachreaktor ein Katalysator gleicher oder bevorzugt höherer Lewis-Acidität eingesetzt.

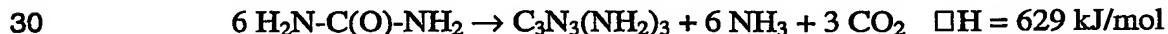
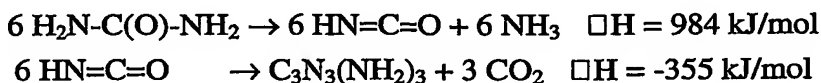
WO 2004/065371 A1

Zweistufiger Reaktor für die Melaminsynthese

- 5 Die vorliegende Anmeldung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Melamin durch katalytische Zersetzung von Harnstoff. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren handelt es sich um ein zweistufiges Verfahren, bei dem in den beiden Stufen jeweils Katalysatoren unterschiedlicher Acidität eingesetzt werden.
- 10 Melamin, dessen Struktur in der nachfolgenden Formel I wiedergegeben ist,



- findet Verwendung zur Herstellung von Melamin-Harzen durch Umsetzung mit carbonylhaltigen Verbindungen. Die Harze werden u.a. als Kunststoffe sowie in Farben und Lacken eingesetzt. Die Herstellung von Melamin durch Zersetzung von Harnstoff ist eine bekannte
- 15 Reaktion, die von der chemischen Industrie in mehreren Varianten benutzt wird. Prinzipiell wird zwischen dem Hochdruck- und dem Niederdruckverfahren unterschieden. Das Hochdruckverfahren wird bei Drücken von > ca. 80 bar (abs.) und Temperaturen > 370°C durchgeführt, wobei die Melaminsynthese auf nicht katalytische Weise erfolgt.
- 20 In Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung besitzt jedoch das Niederdruckverfahren, das bei Drücken von ca. 1 bis 10 bar (abs.) und Temperaturen von 370 bis 430°C durchgeführt wird, größere Bedeutung. Es ist bekannt, dass die Reaktion dabei in zwei Schritten abläuft. Im ersten, endothermen Schritt reagiert Harnstoff zu Ammoniak und Isocyanensäure, die im zweiten, exothermen Schritt zu Melamin unter Freisetzung von CO₂ trimerisiert. Die
- 25 nachfolgenden Gleichungen geben die einzelnen Umsetzungen wieder.



Es existieren hauptsächlich drei Varianten des Niederdruckverfahrens, auf die nachfolgend näher eingegangen wird.

- 5 Bei dem Verfahren der Linz-Chemie wird die Umsetzung in zwei Stufen durchgeführt. In der ersten Stufe wird geschmolzener Harnstoff in einer Sand-Wirbelschicht zu Ammoniak und Isocyanensäure zersetzt, bei 350°C und 3,5 bar (abs.) Anschließend wird in einem Festbettreaktor Isocyanensäure bei 450°C und Atmosphärendruck katalytisch zu Melamin umgesetzt. Der Katalysator ist dabei generell ein Aluminiumoxid-Katalysator.
- 10 Das DSM-Stamcarbon-Verfahren ist ein einstufiges Verfahren, das bei ca. 7 bar (abs.) durchgeführt wird. Als Katalysator dienen Aluminiumsilicate, die als Wirbelschicht eingesetzt werden. Als Wirbelgas dient reiner Ammoniak, der über eine Abgasaufarbeitung rückgewonnen wird.
- 15 Schließlich existiert das BASF-Verfahren. Auch hier wird in der Wirbelschicht gearbeitet, als Katalysator dienen Aluminiumoxid- oder Aluminiumoxid-/Siliciumdioxid-Katalysatoren, die bei niedrigem Druck (ca. 2 bar abs.) betrieben werden. Als Gas für die Wirbelschicht dient dem Reaktor entstammendes Kreisgas enthaltend NH_3 und CO_2 , das zuvor von Verunreinigungen befreit wurde, generell durch Behandeln mit einer Harnstoffschmelze, die Verunreinigungen aufnimmt.
- 20

- Ein generell auftretendes Problem bei der Durchführung sämtlicher oben genannter katalytischer Verfahren - die prinzipiell gegenüber den nicht-katalytischen Verfahren den Vorteil einer einfacheren, kostengünstigeren apparativen Durchführung bieten - liegt in der Ab-
- 25 scheidung höherer Kondensationsprodukte des Melamins auf der Oberfläche des Katalysators (Belag). Beispielsweise ist hier das sogenannte Melem ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{10}$, 2,5,8-Triamino-1,3,4,6,7,9,9b-Heptaazaphenalen) zu nennen, bei dem es sich um eine Dreikernverbindung aus drei annelierten Triazinringen handelt. Mit der übermäßigen Ablagerung der Kondensationsprodukte geht eine Desaktivierung des Katalysators einher, die dessen Regenerierung
- 30 beispielsweise durch thermische Behandlung und/oder Behandlung mit Wasserdampf, Luft oder Ammoniak erfordert, im Extremfall aber auch einen Austausch des Katalysators notwendig macht. Da sich zudem die Ablagerung der Kondensationsprodukte auf dem Katalysator relativ schnell vollzieht und diese eine Stationärkonzentration erreicht, tritt die Desaktivierung häufig bereits nach einem sehr kurzen Zeitraum ein, so dass ein periodisches Re-
- 35 generieren wegen der kurzen Zeitabstände nicht in Frage kommt.

Über die notwendigen Eigenschaften bzw. Zusammensetzungen, die ein bei der Melamin-Synthese eingesetzter Katalysator zum Erreichen einer hohen Ausbeute bzw. einer geringen Zersetzungsrate aufweisen muss, existieren bislang keine systematischen Untersuchungen bzw. Erkenntnisse.

5

In der JP-A 08 027 126 wird ein γ - Al_2O_3 -Katalysator mit definierten Aciditätsgrenzen für die Melaminsynthese beansprucht.

10

In der Thianranqi Huagong, 2001, Band 26, Seiten 23 bis 25 (zitiert nach CA 136:135396) wird offenbart, dass aktive Katalysatoren für die Melaminsynthese durch Mischen von Al_2O_3 mit Zeolithen oder Zeolithen mit Metallkationen erhalten werden können. Die erhaltene Aktivität wird den aciden Zentren des Katalysators zugeschrieben.

15

Es hat sich jedoch gezeigt, dass durch den Einsatz von Katalysatoren mit erhöhter Acidität die Probleme der Katalysatordeaktivierung, insbesondere durch Belagbildung, und die damit verbundenen niedrigen Umsätze nicht gelöst werden konnten.

20

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem hohe Umsätze und Melamin-Ausbeuten erreichbar sind, ohne dass eine frühzeitige Katalysatordeaktivierung durch Belagbildung eintritt, insbesondere unter den gewählten Reaktionsbedingungen.

25

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur katalytischen Herstellung von Melamin durch Zersetzung von Harnstoff an Feststoff-Katalysatoren unter Verwendung eines Haupt- und Nachreaktors, dadurch gekennzeichnet, dass im Hauptreaktor ein Katalysator geringer Lewis-Acidität und im Nachreaktor ein Katalysator gleicher oder höherer Lewis-Acidität eingesetzt wird.

30

Der vorliegenden Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass der Einsatz eines Katalysators mit hoher Lewis-Acidität zwar einen hohen Umsatz des Edukts Harnstoff zu Melamin bewirkt und damit zu hohen Reaktionsausbeuten führt, jedoch auch schnell die Bildung von Ablagerungen auf dem eingesetzten Katalysator eintritt. Der erwünschte Effekt des hohen Umsatzes wird also schnell durch die Desaktivierung des Katalysators als Folge der Belagbildung negativ kompensiert.

35

Da die Maßnahmen, die zum Vermeiden bzw. Rückgängigmachen von Ablagerungen getroffen wurden, kostspielig sind und außerdem die Belagbildung rasch eintritt, erweist es

sich als günstig, die Melaminbildung in zwei getrennten Reaktoren (Haupt- und Nachreaktor) durchzuführen. Im Hauptreaktor wird ein Katalysator geringer Lewis-Acidität benutzt, wodurch ein vergleichsweise geringer Umsatz resultiert, jedoch auch nur eine geringe Belagbildung auftritt. Im Nachreaktor kommt ein Katalysator zum Einsatz, der die gleiche oder eine höhere Lewis-Acidität aufweist. Vorzugsweise weist der Katalysator im Nachreaktor eine höhere Lewis-Acidität auf, wodurch ein sehr hoher Umsatz ermöglicht wird. Somit lässt sich ein hoher Gesamtumsatz erreichen, bei gleichzeitig geringer Desaktivierung sowohl des im Hauptreaktor als auch des im Nachreaktor eingesetzten Katalysators.

10 Im Hauptreaktor, in dem bereits sowohl die Spaltung des Harnstoffs zu Isocyanensäure als auch die Trimerisierung zu Melamin ablaufen, insbesondere die letzte Reaktion jedoch nur unvollständig, kann der Katalysator prinzipiell in allen dem Fachmann bekannten Formen vorliegen, beispielsweise als Festbett, Wirbelschicht, zirkulierende Wirbelschicht oder Wanderbett. Vorzugsweise wird der Katalysator als Wirbelschicht eingesetzt.

15 Der im Hauptreaktor eingesetzte Katalysator enthält vorzugsweise mindestens ein Mineral aus der Gruppe der Aluminiumoxide, Siliciumoxide und Alumosilikate oder Mischungen verschiedener Aluminiumoxide, Siliciumoxide und/oder Alumosilikate. Besonders bevorzugt enthält er mindestens ein Mineral aus der Gruppe Bayerit, Boehmit, Gibbsit, Montmorillonit, Bentonit und Muscovit, insbesondere Bentonit. Der Katalysator kann auch ganz aus den genannten Mineralien bestehen.

20 Die genannten Mineralien können zum Erzielen einer gewünschten Acidität gegebenenfalls vor dem Einsatz auf dem Fachmann bekannte Weise aktiviert worden sein, beispielsweise durch thermische Behandlung. Da im Allgemeinen bei einer thermischen Behandlung die Acidität der genannten Mineralien steigt, wird diese bei den im Hauptreaktor eingesetzten Katalysatoren generell nicht durchgeführt.

30 Die im Hauptreaktor eingesetzten Katalysatoren weisen vorzugsweise eine Oberflächen Lewis-Acidität von 0,3 bis 1,8, mehr bevorzugt 0,5 bis 1,5, insbesondere 0,8 bis 1,2 $\mu\text{mol/g}$ auf. Die angegebenen Werte wurden durch Aciditätsmessungen in einer Hochvakuum-Fourier-Transform-Infrarot-Anlage (HV-FTIR) bei einer Temperatur von 390 °C mit Pyridin als Sondenmolekül durchgeführt und die durch unterschiedliche IR-Absorptionsbanden charakterisierte Lewiszentren quantitativ durch Integration der Peakflächen erfasst. Es wurde dabei die Methode angewandt, die in Turk. J. Chem. 23 (1999), Seite 319 bis 327 beschrieben ist. Die Werte gelten für einen Innendurchmesser der Presslinghalter von 5,1 mm.

Typische Wirbelschichtkatalysatoren weisen BET-Oberflächen von 50 bis 350 m²/g, bevorzugt von 100 bis 250 m²/g, auf. Porenvolumina liegen zwischen 0,1 und 1,0 ml/g. Die durchschnittliche Partikelgröße der Katalysatoren beträgt 10 bis 500 µm.

- 5 Das Verfahren in Anwesenheit der genannten Katalysatoren wird bei Temperaturen von 350 bis 450°C, vorzugsweise 380 bis 420°C, einem Absolutdruck von 1 bis 15 bar, vorzugsweise 1 bis 10 bar, insbesondere 5 bis 8 bar, einer Verweilzeit über das Wirbelbett von 1 bis 50 s, vorzugsweise 2 bis 30 s und einer Katalysatorbelastung von 20 bis 700 kg Harnstoff/t (Kat) • h, vorzugsweise 50 bis 500 kg Harnstoff/t (Kat) • h betrieben.

10

Der Hauptreaktor kann üblicherweise eine zylindrische oder konische Form aufweisen. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der als Wirbelschichtreaktor vorliegende Hauptreaktor konisch ausgebildet. Dadurch wird eine höhere Geschwindigkeit des eintretenden Gases und somit ein stabileres Wirbelverhalten erreicht.

15

Der im Nachreaktor eingesetzte Katalysator weist vorzugsweise gegenüber dem im Hauptreaktor eingesetzten Katalysator eine 1,5- bis 6-fach, bevorzugt 3- bis 5-fach höhere volumennormierte Oberflächen-Lewis-Acidität unter Reaktionsbedingungen auf.

- 20 Die Oberflächen-Acidität der im Nachreaktor eingesetzten Katalysatoren liegt vorzugsweise bei Werten von 2 bis 12, mehr bevorzugt 3 bis 10, insbesondere 3,5 bis 6 µmol/g. Die angegebenen Werte wurden durch Aciditätsmessungen in einer Hochvakuum-Fourier-Transform-Infrarot-Anlage (HV-FTIR) bei einer Temperatur von 390 °C mit Pyridin als Sondenmolekül durchgeführt und die durch unterschiedliche IR-Absorptionsbanden charakterisierte Lewiszentren quantitativ durch Integration der Peakflächen erfaßt. Es wurde dabei
- 25 die Methode angewandt, die in Turk. J. Chem. 23 (1999), Seite 319 bis 327 beschrieben ist. Die Werte gelten für einen Innendurchmesser der Presslinghalter von 5,1 mm.

- Wie bei den im Hauptreaktor eingesetzten Katalysatoren enthält der Katalysator im Nachreaktor
- 30 vorzugsweise mindestens ein Mineral aus der Gruppe der Aluminiumoxide, Siliciumoxide und Alumosilikate oder Mischungen von Aluminiumoxiden, Siliciumoxiden und/oder Alumosilikaten. Die im Nachreaktor eingesetzten Katalysatoren enthalten 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, SiO₂ und 100 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 50 Gew.-%, Al₂O₃. Vorzugsweise werden Alumosilikat-Katalysatoren eingesetzt.

35

Die Katalysatoren weisen BET-Oberflächen von 150 bis 400 m²/g, vorzugsweise 200 bis 350 m²/g, auf.

Die zum Erreichen der notwendigen Acidität erforderlichen Maßnahmen sind dem Fachmann bekannt. Dies kann durch Einbau von Ionen unterschiedlicher Wertigkeit in ein gegebenes Mineral (beispielsweise Siliciumdioxid in Aluminiumoxid) und/oder Wärmebehandlung erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden
5 die genannten Mineralien vor dem Einsatz durch Temperaturbehandlung aktiviert, bei Temperaturen von 350 bis 950°C, vorzugsweise 450 bis 750°C.

Die Porenvolumina der Katalysatoren liegen bei 0,1 bis 1,5 ml/g, vorzugsweise bei 0,2 bis 0,9 ml/g (N₂) bzw. 0,1 bis 2,0 ml/g, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 ml/g (Hg-Porosometrie). Die
10 Porendurchmesser betragen 10 bis 100 Å, vorzugsweise 30 bis 90 Å.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Nachreaktor bei Verweilzeiten von 0,1 bis 20 s, vorzugsweise 0,5 bis 10 s, und Katalysatorbelastungen von 0,05 bis 2 g HNCO/g (Kat) • h, vorzugsweise 0,1 bis 1 g HNCO/g (Kat) • h durchgeführt. Die Temperatur beträgt 350 bis-
15 500 °C, bevorzugt 390 bis 450 °C, der Druck liegt bei Werten von 1 bis 15 bar absolut, vorzugsweise 1 bis 10 bar, insbesondere 5 bis 8 bar absolut.

Im Nachreaktor kann der Katalysator in einer geeigneten, dem Fachmann bekannten Form vorliegen, also beispielsweise als Festbett oder Wirbelbett. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Katalysator im Nachreaktor in einer Form vorliegt, bei der während der Reaktion nur eine geringe Rückvermischung eintritt. Dies ist beispielsweise bei Festbettkatalysatoren der Fall, so dass der Einsatz eines Festbettkatalysators im Nachreaktor bevorzugt ist. Vorteilhafterweise liegt der Festbettkatalysator als Formkörper vor. Vorzugsweise werden dabei Formkörper gewählt, die durchgängig für den aus dem Hauptreaktor herausgetragenen
20 Katalysatorfeinstaub sind, beispielsweise Hohlstränge, Monolithe, Sternstränge, Tabletten oder Splitt. Besonders geeignet sind Wabenkörper oder Hohlstränge, insbesondere Wabenkörper. Wabenkörper weisen von den genannten Formkörpern die besten Eigenschaften hinsichtlich der Druckdifferenz beim Durchgang der Reaktionsgase auf.

30 Vorzugsweise werden Wabenkörper eingesetzt, die vollständig aus γ -Aluminiumoxid bestehen oder im Wesentlichen aus γ -Aluminiumoxid bestehen. Bevorzugt sind Wabenkörper, die 60 bis 100 Gew.-% γ -Al₂O₃ und 0 bis 40 Gew.-% SiO₂ enthalten.

Die zu Wabenkörpern formbare Masse wird trocken gemischt und mit einem Peptisierungsmittel, vorzugsweise Salpetersäure, und mit Wasser versetzt und danach gekollert. Geeignete Peptisierungsmittel sind dem Fachmann bekannt. Gegebenenfalls können weiterhin organische Hilfsmittel zugesetzt werden, die sich in der Hitze rückstandsfrei zersetzen.
35

Beispiele sind Carbonate und Cellulosederivate. Konkrete Beispiele umfassen Ammoniumcarbonat, Ammoniumoxalat und Hydroxymethylcellulose (etwa die unter dem Namen Wacel[®], Wolff Walsrode vertriebene). Die bewegte Masse wird dann unter Druck zur gewünschten Wabenkörpergeometrie extrudiert. Die Formkörper werden getrocknet und anschließend kalziniert, vorzugsweise bei einer Temperatur < 600°C.

Vorzugsweise wird das Verfahren so durchgeführt, dass im Hauptreaktor der größte Teil des Umsatzes und im Nachreaktor ein kleinerer Teil des Umsatzes (Restumsatz) erfolgt.

Die Erfindung wird nun in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert. Bei der Bezugnahme auf die Zeichnungen bedeuten: A = Umsatz [%]; B = organischer Belag [Gew.-%]; C = Laufzeit [h].

BEISPIELE

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

In einem Pilotreaktor mit einem Durchmesser von 80 cm und einer Katalysatorschütthöhe von ca. 8 m wurde bei einer Temperatur von ca. 400°C Harnstoff zu Melamin umgesetzt. Die drei untersuchten Katalysatoren (kalziniertes siliciumdotiertes Aluminiumoxid (Kat 1), kalziniertes Aluminiumoxid (Kat 2) sowie nichtkalziniertes Alumosilicat vom Montmorillonit-Typ (Kat 3)) hatten Lewis-Aciditäten unter Reaktionsbedingungen von 4,4 beziehungsweise 3,6 und 1,0 $\mu\text{mol/g}$. Die Wirbelgasmenge betrug ca. 300 Nm^3/h .

Wie Abb. 1 zeigt, liegt der Anfangsumsatz des am stärksten aciden Katalysators (Kat 1) mit ca. 90% am höchsten. Eine Katalysatordeaktivierung findet jedoch bereits nach ca. 250 Stunden Laufzeit statt, nach 450 Stunden liegt der Umsatz bereits unter 60%. Einhergehend mit der Katalysatordeaktivierung ist der Aufbau von organischem Belag auf dem Katalysator, der für die Deaktivierung verantwortlich ist.

Der mit einer Lewis-Acidität von 3,6 $\mu\text{mol/g}$ etwas weniger acide Katalysator (Kat 2) zeigt einen etwas niedrigeren Anfangsumsatz von ca. 85%, der auch hier parallel mit der Bildung organischen Belags abnimmt (Abb. 2).

Abbildung 3 zeigt den entsprechenden Test mit dem am wenigsten aciden Katalysator (Kat 3, Lewis-Acidität lediglich 1 $\mu\text{mol/g}$). Der Katalysator zeigt einen Umsatz von lediglich ca. 75%, läuft jedoch aufgrund des konstanten organischen Belages mit konstantem Umsatz.

- 5 Es zeigt sich somit, dass acide Katalysatoren zwar einen hohen Umsatz gewährleisten, jedoch schnell desaktivieren. Katalysatoren mit geringer Acidität sind weniger aktiv, desaktivieren aber nur unwesentlich.

10 Beispiel 2

In einen Festbett-Nachreaktor eines Durchmessers von 13,5 cm und einer Katalysatorschütthöhe von 1,5 m wurden 30 Nm^3/h eines aus einem Wirbelschichtreaktor stammenden Gases geleitet, der mit dem am wenigsten aciden Katalysator (Kat 3) aus Beispiel 1 betrieben wurde.

Bei dem im Festbett-Nachreaktor eingesetzten Katalysator handelte es sich um 10x20x5 mm Hohlstränge aus siliciumdotiertem Aluminiumoxid der Zusammensetzung 95% Al_2O_3 und 5% SiO_2 , die nach Verstrangung über Nacht bei 550 °C kalziniert wurden.

20 Bei einer Temperatur von ca. 400 °C und einem Druck von 1,5 bar absolut konnte demonstriert werden, dass eine Standzeit > 1500 Stunden bei gleichzeitig > 90% Gesamtumsatz ohne Desaktivierung der Katalysatoren möglich ist (Abb. 4).

25 Durch die Kombination von Haupt- und Nachreaktor mit Katalysatoren unterschiedlicher Acidität wird folglich ein hoher Umsatz bei hoher Selektivität, verbunden mit geringer Katalysatordesaktivierung beobachtet.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Anfangs- und Endwerte der jeweiligen Umsätze der Beispiele 1 und 2 noch einmal aufgeführt.

Tabelle 1: Umsätze der Beispiele 1 und 2

35

	Umsatz _{Anfang} (%)	Umsatz _{500 h} (%)
Katalysator 1	88	56

Katalysator 2	83	51
Katalysator 3	73; konstant	
Katalysator 3 plus Nachreaktor	92; konstant	

Beispiel 3

5

3 kg aus 5% SiO₂ und 95% Aluminiumoxid-hydroxid bestehenden Materials und 7 kg eines aus 5% SiO₂ und 95% γ -Al₂O₃ bestehenden Materials werden 5 Minuten trocken gemischt und nach Zugabe von 0,635 kg 69,3%iger HNO₃ mit 2,5 kg VE-Wasser verdünnt und beim Kollern in einem Mix-Muller nochmals mit 4,3 kg VE-Wasser versetzt.

10

Bei einem Formdruck von 50 bar und einer Temperatur von 20 °C werden Wabenkörper mit einer Kantenlänge von 45 x 45 mm und einer Länge von 320 mm extrudiert, die 6 x 6 Zellen mit einem Innenmaß von 5,7 x 5,7 mm und einer Stegdicke von 1,8 mm besitzen. Die Formkörper werden bei Raumtemperatur getrocknet. Im Trockenschrank werden die Waben 24 Stunden bei 30 °C, dann in 10 °C-Schritten jeweils 24 Stunden bis 60 °C getrocknet. Die Waben werden weitere 24 Stunden bei 60 °C getrocknet. Abschließend werden die Waben bei 500 °C sieben Stunden kalziniert.

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Herstellung von Melamin durch Zersetzung von Harnstoff an Feststoff-Katalysatoren unter Verwendung eines Haupt- und Nachreaktors, dadurch gekennzeichnet, dass im Hauptreaktor ein Katalysator geringer Lewis-Acidität und im Nachreaktor ein Katalysator gleicher oder höherer, vorzugsweise höherer Lewis-Acidität eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator im Hauptreaktor mindestens ein Mineral aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxiden, Siliciumoxiden und Alumosilikaten oder Mischungen davon enthält, vorzugsweise mindestens ein Mineral aus der Gruppe Bayerit, Boehmit, Gibbsit, Montmorillonit, Bentonit und Muscovit, insbesondere Bentonit.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator im Hauptreaktor als Wirbelschicht vorliegt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Hauptreaktor konisch oder zylindrisch, vorzugsweise konisch, ausgebildet ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lewis-Acidität des Katalysators im Nachreaktor eine 1,5-6 fach, bevorzugt 3-5 fach höhere volumennormierte Oberflächen-Lewis-Acidität unter Reaktionsbedingungen aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Acidität des im Hauptreaktor eingesetzten Katalysators bei Werten von 0,3 bis 1,8, vorzugsweise 0,5 bis 1,5, insbesondere 0,8 bis 1,2 $\mu\text{mol/g}$ liegt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Acidität des im Nachreaktor eingesetzten Katalysators bei Werten von 2 bis 12, vorzugsweise 3 bis 10, insbesondere 3,5 bis 6 $\mu\text{mol/g}$ liegt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator im Nachreaktor 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, SiO_2 und 100 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 50 Gew.-%, Al_2O_3 enthält.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator im Nachreaktor mindestens ein Mineral aus der Gruppe der Aluminiumoxide, Siliciumoxide und Alumosilikate oder Mischungen von Aluminiumoxiden, Siliciumoxiden und/oder Alumosilikaten enthält, vorzugsweise Alumosilikat.
- 5
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator im Nachreaktor vor dem Einsatz aktiviert wird, bei Temperaturen von 350 bis 950 °C, vorzugsweise 450 bis 750 °C.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator im Nachreaktor eine BET-Oberfläche von 150 bis 400 m²/g, vorzugsweise 200 bis 350 m²/g, aufweist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Porenvolumina der Katalysatoren bei 0,1 bis 1,5 ml/g, vorzugsweise bei 0,2 bis 0,9 ml/g (N₂) bzw. 0,1 bis 2,0 ml/g, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 ml/g (Hg-Porosometrie) liegen und die Porendurchmesser 10 bis 100 Å, vorzugsweise 30 bis 90 Å, betragen.
- 15
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeiten im Nachreaktor bei Werten von 0,1 bis 20 s, vorzugsweise 0,5 bis 10 s, und die Katalysatorbelastungen bei Werten von 0,05 bis 2 g HNCO/g (Kat) • h, vorzugsweise 0,1 bis 1 g HNCO/g (Kat) • h, liegen.
- 20
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeiten im Hauptreaktor bei Werten von 1 bis 50 s, vorzugsweise 2 bis 30 s, und die Katalysatorbelastungen bei Werten von 20 bis 700, vorzugsweise 50 bis 500 kg Harnstoff/t (Kat) • h liegen.
- 25
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung im Hauptreaktor bei einer Temperatur von 350 bis 450°C, vorzugsweise 380 bis 420°C, und einem Druck von 1 bis 15 bar, vorzugsweise 1 bis 10, insbesondere 5 bis 8 bar absolut, durchgeführt wird.
- 30
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung im Nachreaktor bei einer Temperatur von 350 bis 500 °C, bevorzugt 390 bis 450 °C, und einem Druck von 1 bis 15 bar, vorzugsweise 1 bis 10 bar, insbesondere 5 bis 8 bar absolut, durchgeführt wird.
- 35

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator im Nachreaktor als Festbett, vorzugsweise als Formkörper, mehr bevorzugt als Monolith, Hohlstrang, Sternstrang, Tablette oder Splitt, insbesondere als Wabenkörper vorliegt.

5

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator im Hauptreaktor als Wirbelschicht und im Nachreaktor als Festbett vorliegt.

10

FIG.1

1/4

16. 02. 2004

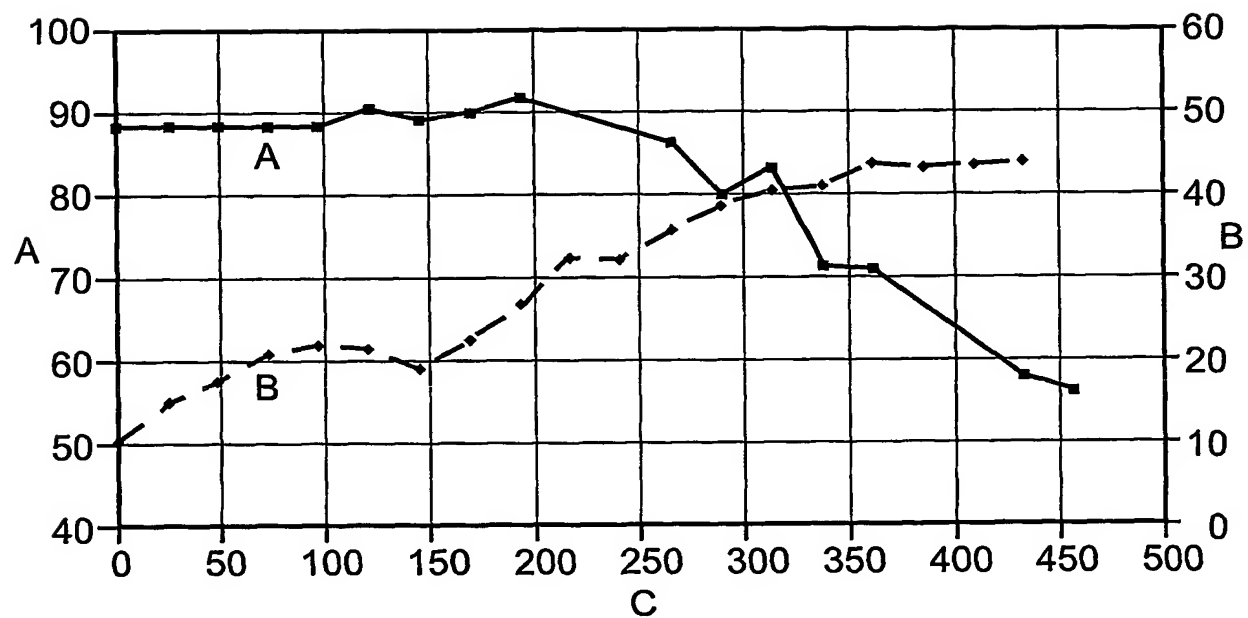


FIG.2

2/4

16. 02. 2004

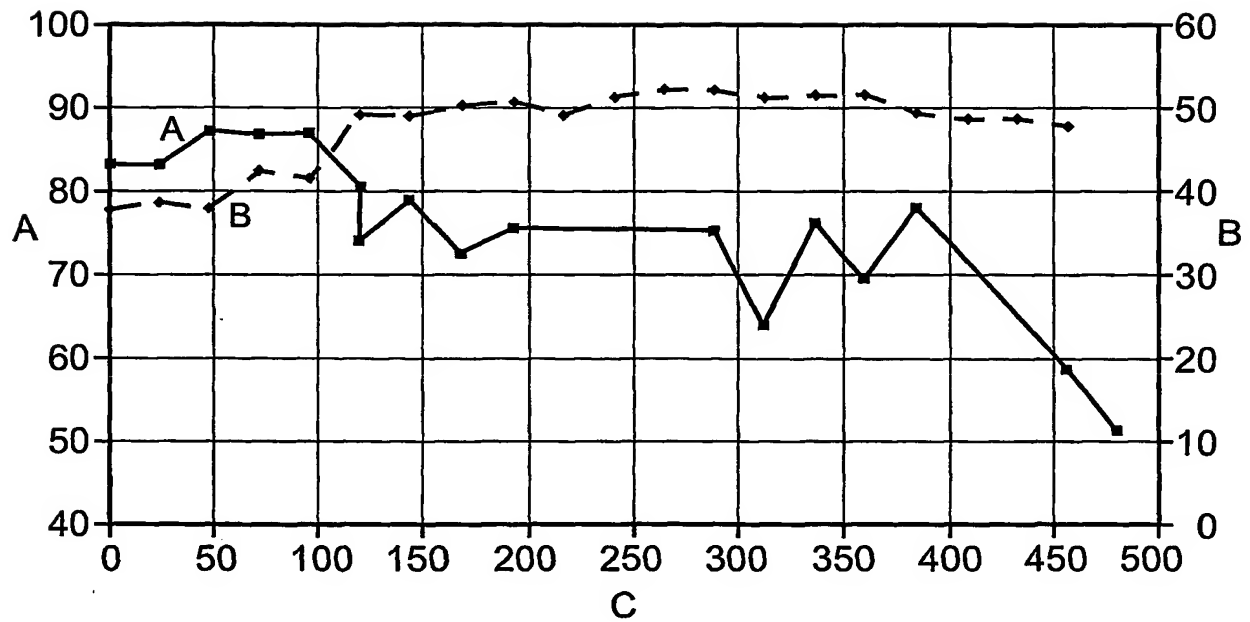


FIG.3

3/4

16. 02. 2004

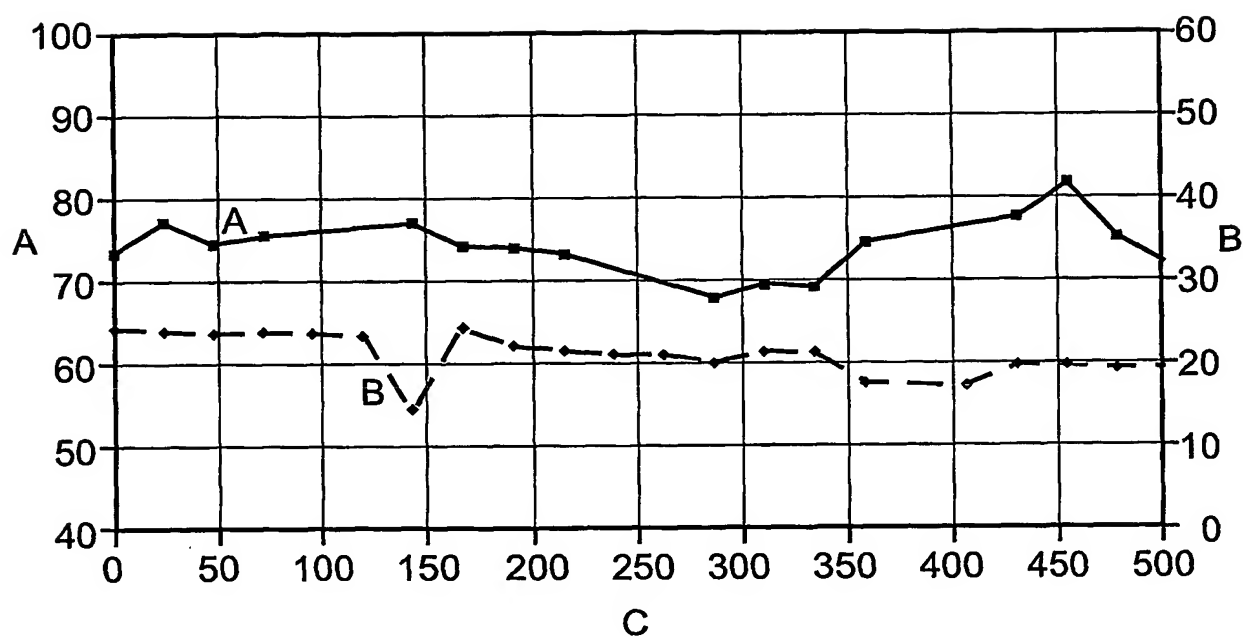
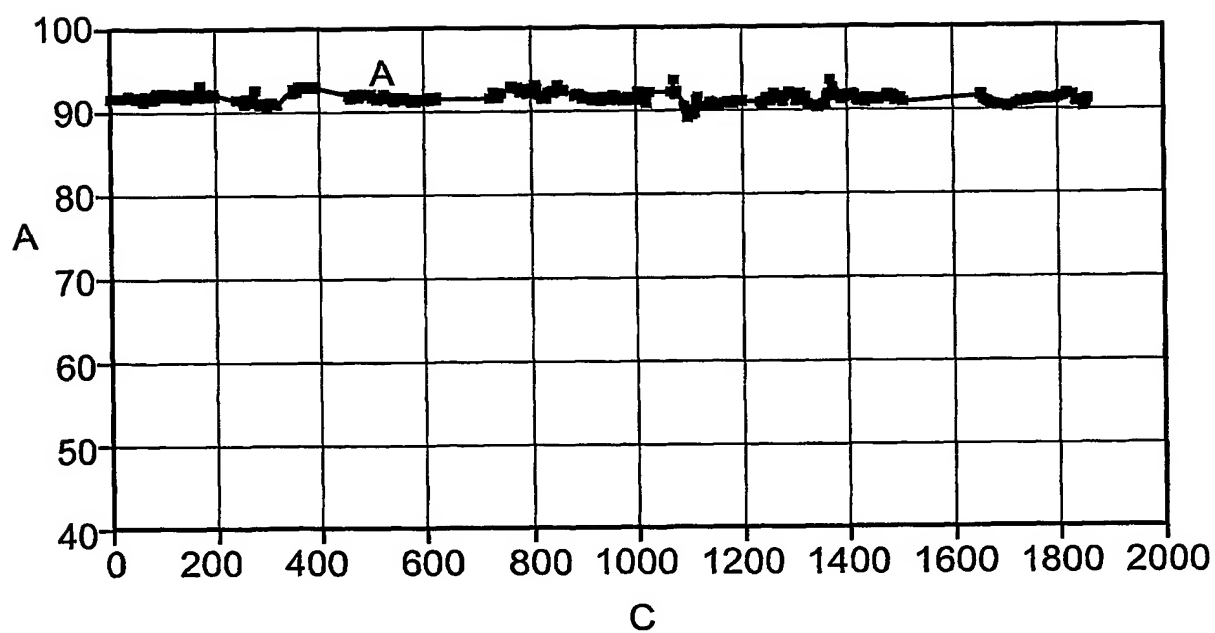


FIG.4

4/4

16. 02. 2004



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/000327

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D251/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 12 09 570 B (BASF AG) 27 January 1966 (1966-01-27) the whole document	1-4,6-18
X	US 5 350 849 A (VAN DE MOESDIJK CORNELIS G M ET AL) 27 September 1994 (1994-09-27) column 5, line 14 - line 18; figure 1	1-4,6-18
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199614 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 1996-136281 XP002276788 & JP 08 027126 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 30 January 1996 (1996-01-30) cited in the application abstract	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April 2004

Date of mailing of the international search report

04/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Jong, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/000327

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1209570	B	27-01-1966	AT 254882 B BE 661693 A CH 446363 A FR 1429641 A GB 1092762 A NL 6503913 A US 3300493 A	12-06-1967 27-09-1965 15-11-1967 25-02-1966 29-11-1967 29-09-1965 24-01-1967
US 5350849	A	27-09-1994	NL 9002606 A AT 137750 T AU 647556 B2 AU 8944591 A BG 61945 B1 BG 97782 A BR 9107127 A CA 2097177 A1 DE 69119433 D1 DE 69119433 T2 EP 0559817 A1 FI 932462 A HU 64046 A2 HU 212639 B JP 6504040 T JP 3117710 B2 KR 192076 B1 WO 9209585 A1 NO 931959 A PL 168268 B1 RO 110489 B1 RU 2113435 C1	16-06-1992 15-05-1996 24-03-1994 25-06-1992 30-10-1998 30-06-1994 09-11-1993 30-05-1992 13-06-1996 23-01-1997 15-09-1993 28-05-1993 29-11-1993 30-09-1996 12-05-1994 18-12-2000 15-06-1999 11-06-1992 28-05-1993 31-01-1996 30-01-1996 20-06-1998
JP 8027126	A	30-01-1996	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/000327

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D251/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 12 09 570 B (BASF AG) 27. Januar 1966 (1966-01-27) das ganze Dokument	1-4,6-18
X	US 5 350 849 A (VAN DE MOESDIJK CORNELIS G M ET AL) 27. September 1994 (1994-09-27) Spalte 5, Zeile 14 - Zeile 18; Abbildung 1	1-4,6-18
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199614 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 1996-136281 XP002276788 & JP 08 027126 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 30. Januar 1996 (1996-01-30) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1-18

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

14. April 2004

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

04/05/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Jong, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/000327

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1209570	B	27-01-1966	AT 254882 B 12-06-1967
		BE 661693 A 27-09-1965	
		CH 446363 A 15-11-1967	
		FR 1429641 A 25-02-1966	
		GB 1092762 A 29-11-1967	
		NL 6503913 A 29-09-1965	
		US 3300493 A 24-01-1967	
US 5350849	A	27-09-1994	NL 9002606 A 16-06-1992
		AT 137750 T 15-05-1996	
		AU 647556 B2 24-03-1994	
		AU 8944591 A 25-06-1992	
		BG 61945 B1 30-10-1998	
		BG 97782 A 30-06-1994	
		BR 9107127 A 09-11-1993	
		CA 2097177 A1 30-05-1992	
		DE 69119433 D1 13-06-1996	
		DE 69119433 T2 23-01-1997	
		EP 0559817 A1 15-09-1993	
		FI 932462 A 28-05-1993	
		HU 64046 A2 29-11-1993	
		HU 212639 B 30-09-1996	
		JP 6504040 T 12-05-1994	
		JP 3117710 B2 18-12-2000	
		KR 192076 B1 15-06-1999	
		WO 9209585 A1 11-06-1992	
		NO 931959 A 28-05-1993	
		PL 168268 B1 31-01-1996	
		RO 110489 B1 30-01-1996	
		RU 2113435 C1 20-06-1998	
JP 8027126	A	30-01-1996	KEINE